

Magnetische Eigenschaften als Sonde für strukturelle Modifikationen nanostrukturierter Metallträgerkatalysatoren**

Thomas Risse, Mohsen Mozaffari-Afshar,
Heiko Hamann und Hans-Joachim Freund*

Rastersondenmikroskopien, Transmissionselektronenmikroskopie und andere spektroskopische Methoden sind mit Erfolg zur strukturellen Charakterisierung nanostrukturierter Metallträgerkatalysatoren eingesetzt worden.^[1-5] Obwohl mit diesen Methoden Informationen auf atomarem Niveau gewonnen werden, sind bislang nicht alle notwendigen Details verstanden, um Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen aufstellen zu können. Ein Problem sind die unterschiedlichen Grenzflächen solcher Systeme (Teilchen-Gas- und Teilchen-Substrat-Grenzfläche). Aus diesem Grund wird intensiv nach geeigneten analytischen Methoden mit ausreichender Empfindlichkeit gesucht. Seit geraumer Zeit ist bekannt, dass kleine strukturelle Änderungen die magnetischen Eigenschaften der Systeme drastisch beeinflussen können (siehe z. B. Lit. [6, 7]). Magnetische Eigenschaften können deshalb prinzipiell als Sonde zur genauen Untersuchung von Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen herangezogen werden. Einige Prozesse in nanostrukturierten Metallträgerkatalysatoren, die

[*] Dr. T. Risse, Dr. M. Mozaffari-Afshar, Dr. H. Hamann,
Prof. Dr. H.-J. Freund
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Abteilung Chemische Physik
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4316
E-mail: risse@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir danken der DFG (SFB 290, TPA9) und der Max-Planck-Gesellschaft für finanzielle Unterstützung sowie Walter Wachsmann für technische Hilfestellung.

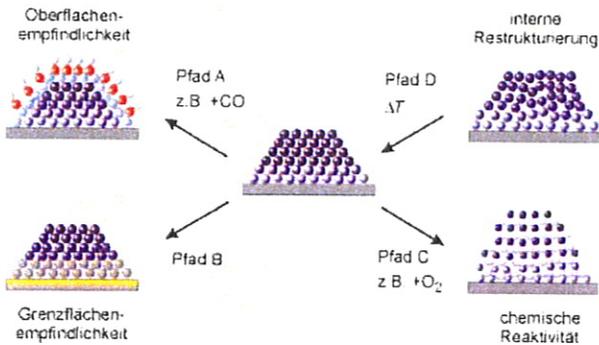


Abbildung 1. Durch Messung magnetischer Eigenschaften detektierbare Prozesse.

mithilfe magnetischer Eigenschaften untersucht werden können, sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Der primäre Prozess einer Oberflächenreaktion ist die Adsorption von Gasen. Obwohl Ferromagnetismus eine kollektive Eigenschaft des gesamten Festkörpers ist, wird gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften sehr empfindlich auf Adsorption von Gasen reagieren (Abbildung 1, Pfad A). Darüber hinaus ermöglicht die hier beschriebene Methode die Untersuchung der Teilchen-Substrat-Grenzfläche (Pfad B). Auf diese Weise lassen sich z.B. chemische Reaktionen zwischen der Unterlage und den Metallpartikeln verfolgen. Auch chemische Modifikationen der Partikel durch Reaktion mit Gasen führen im Allgemeinen zu veränderten magnetischen Eigenschaften (Pfad C). Die thermische Stabilität der Teilchen ist ein wichtiger Aspekt bei katalytischen Systemen. Neben einer Sinterung der Teilchen, d.h. einer Umverteilung der Atome zwischen den Teilchen bei erhöhter Temperatur, können auch interne Restrukturierungen wie Kristallisation der Partikel eine wichtige Rolle spielen (Pfad D). Dies zeigt sich unter anderem daran, dass wichtige Eigenschaften der Teilchen – z.B. die Position und Art der Adsorptionsplätze für Moleküle – stark von der Struktur abhängen.^[8] Beide Effekte können mithilfe magnetischer Eigenschaften untersucht werden. Für die Katalysatorforschung bietet die Erfassung magnetischer Eigenschaften eine wichtige zusätzliche Untersuchungsmöglichkeit, zumal die Messungen in situ ausgeführt werden können.

Als Messtechnik wurde die Elektronenspinresonanz (EPR)-Spektroskopie (bei der Untersuchung ferromagnetischer Materialien auch als ferromagnetische Resonanzspektroskopie (FMR-Spektroskopie) bezeichnet) unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen eingesetzt. Die EPR-Spektroskopie hat sich bereits als wertvolle Methode zur Untersuchung von Pulverkatalysatoren und Einkristalloberflächen bewährt.^[9–12] Mit dieser Technik wurden kleine Ni- und Co-Teilchen auf wohlcharakterisierten Al_2O_3 -Oberflächen untersucht. Die Diskussion soll im Folgenden auf die

Grenzflächenempfindlichkeit der Methode beschränkt sein. Die Empfindlichkeit für Adsorption und Reaktion von Molekülen an der Metall-Vakuum-Grenzfläche und für Vorgänge an der Metall-Substrat-Grenzfläche wird anhand zweier Beispiele verdeutlicht. Insbesondere die Charakterisierung der verborgenen Grenzfläche ist hierbei eine besondere Herausforderung.

Ni-Teilchen wurden auf einer $(11\bar{2}0)$ - α - Al_2O_3 -Oberfläche durch Abscheidung von 14 \AA Ni bei 300 K und nachfolgendes Aufheizen auf 900 K hergestellt. Durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) wurde eine laterale Größe von 60 – 250 nm bei einer mittleren Höhe von 9 nm bestimmt (Abbildung 2). Das LEED-Bild (LEED: Beugung niederenergetischer Elektronen) enthält hexagonale Reflexe, die ein

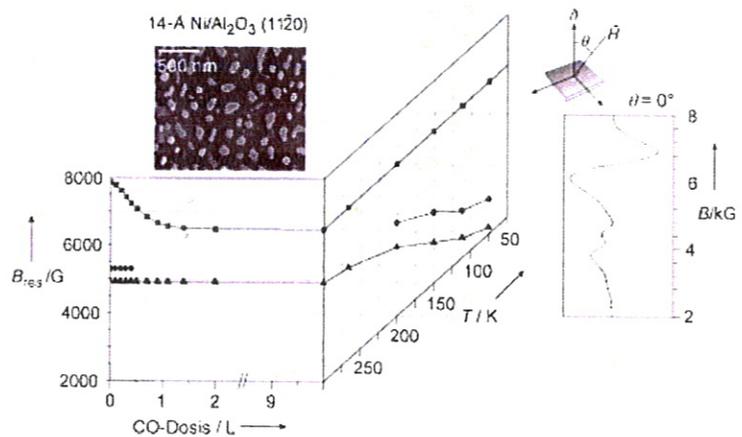


Abbildung 2. Links: Resonanzpositionen für 14 \AA Ni auf einer α - Al_2O_3 -Oberfläche ($11\bar{2}0$) in Abhängigkeit von der CO-Dosis. Rechts: Resonanzpositionen des CO-gesättigten Zustands in Abhängigkeit von der Temperatur. Das statische Magnetfeld war bei allen Messungen senkrecht zur Oberfläche orientiert. Das herausgegriffene Spektrum wurde bei 200 K aufgenommen. Der Einschub zeigt eine SEM-Aufnahme der Probe ($1.8 \times 1.5 \mu\text{m}^2$).

Wachstum der Ni-Teilchen entlang der (111) -Richtung belegen, und Reflexe, die die rechteckige Anordnung der darunterliegenden $(11\bar{2}0)$ -Oberfläche widerspiegeln. Die Lage der hexagonalen Reflexe entspricht den Gitterabständen eines makroskopischen Ni-Kristalls und deutet auf eine Relaxation der uniaxialen Gitterfehlpassung von 11% entlang der $(1\bar{1}00)$ -Richtung des α - Al_2O_3 -Kristalls in den oberen Lagen der Ni-Teilchen hin (entlang der (0001) -Richtung des α - Al_2O_3 -Kristalls sind beide Gitter nahezu deckungsgleich).^[13]

Die so präparierte Oberfläche wurde mit CO begast. Das linke Diagramm in Abbildung 2 zeigt Resonanzfeldpositionen der Signale des FMR-Spektrums in Abhängigkeit von der CO-Dosis. Bei den Messungen war das statische Magnetfeld senkrecht zur Kristallebene orientiert. Aufgrund der Überlappung der drei Resonanzsignale wurde die Resonanzposition der beiden Signale bei tiefem Resonanzfeld unter der Annahme einer symmetrischen Signalform bestimmt. Das schwache Signal bei 5500 G wurde durch temperaturabhängige Messungen verifiziert, die eine deutliche Aufspaltung in

zwei Signale anzeigen. Oberhalb von 0.4 L CO (1 L = 10^{-6} Torr) überlappt diese Linie weitgehend mit der intensiven Hochfeldresonanz, sodass eine Bestimmung der Resonanzlage unmöglich wird. Obwohl der Anteil der Oberflächenatome bei Teilchen dieser Größe relativ klein ist, zeigt die Hochfeldresonanz eine starke Abhängigkeit der Resonanzposition von der CO-Dosis. Demgegenüber ändern sich die Positionen der Tieffeldresonanzen innerhalb der Messgenauigkeit nicht. Aufgrund der beobachteten Verschiebung der Resonanzposition liegt der dynamische Bereich der Messung zwischen 0.05 L und der Sättigung bei 1 L. Durch Desorption der CO-Moleküle bei erhöhter Temperatur verschiebt sich die Resonanz zurück an ihre ursprüngliche Stelle, was den reversiblen Charakter dieses Prozesses verdeutlicht. Erwähnt sei, dass die Adsorption von Wasserstoff zu den gleichen Effekten führt.

Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale, so zeigt sich ein umgekehrtes Verhalten. Mit abnehmender Temperatur verschieben sich die beiden Tieffeldresonanzen zu niedrigeren Feldern, während die Hochfeldresonanz praktisch unverändert bleibt (Abbildung 2, rechtes Diagramm). Das Auftreten von drei Resonanzen für ein System mit einer breiten, aber unimodalen Größenverteilung scheint zunächst ungewöhnlich, da eine einfache theoretische Betrachtung eine uniforme Mode pro Teilchen erwarten lässt. Bei Systemen mit einer inhomogenen Verteilung der Magnetisierung, wie sie für Kristallite mit ausgeprägten Facetten und einer großen Gitterfehlpassung an der Metall-Träger-Grenzfläche erwartet wird,^[14] können aber auch andere Spinzustände angeregt werden.^[15,16] Die Hochfeldresonanz, deren Lage durch Gasadsorption stark verändert wird, kann einer Oberflächenmode zugeordnet werden, die aufgrund ihres Ursprungs stark durch Veränderungen an der Teilchenoberfläche beeinflusst wird. Die Intensität dieser Resonanz nimmt erwartungsgemäß ab, wenn die Kristallorientierung von der senkrechten Orientierung zwischen Feld und Oberfläche abweicht. Die beiden übrigen Moden verhalten sich wie konventionelle Moden. Beiden zeigen eine kontinuierliche Verschiebung der Resonanzpositionen mit dem Einfallswinkel des statischen Magnetfelds (Daten nicht gezeigt). Eine Analyse der Winkelabhängigkeiten zeigt, dass eine zusätzliche Anisotropiekomponente zur Beschreibung der Resonanzpositionen benötigt wird, die einem Grenzflächenbeitrag zugeordnet werden kann. Da die Resonanzpositionen nicht auf Veränderungen an der Metall-Vakuum-Grenzfläche (z.B. durch molekulare Adsorption oder Metalloxidation) reagieren, wird dieser zusätzliche Beitrag der Teilchen-Substrat-Grenzfläche zugeordnet. Untermauert wird diese Zuordnung durch die Temperaturabhängigkeit der Signale und durch frühere Untersuchungen an Ni-Filmen.^[11] Die Aufspaltung in zwei Resonanzen dürfte auf die uniaxiale Verzerrung des Ni-Gitters entlang der (1 $\bar{1}$ 00)-Richtung der (11 $\bar{2}$ 0)- α -Al₂O₃-Oberfläche zurückzuführen sein.

Die Untersuchung der Teilchen-Substrat-Grenzfläche spielt eine wichtige Rolle für das Verständnis von Metallabscheidungen auf Substraten. Schwierig zu behandeln sind insbesondere dynamische Prozesse, die speziell bei erhöhten Temperaturen von Bedeutung sein können. Wie im Folgen-

den gezeigt wird, können die magnetischen Eigenschaften von Co- und Ni-Teilchen zur Untersuchung einer Grenzflächenreaktion zwischen den Metallteilchen und einer Al₂O₃-Oberfläche genutzt werden.

2 Å Co wurden bei 300 K auf einem dünnen Al₂O₃-Film, der auf einer (110)-NiAl-Oberfläche gezüchtet wurde, abgeschieden. Die normierte FMR-Intensität dieses Systems wird als Referenzpunkt für die nachfolgende Behandlung verwendet (Ordinatenabschnitt der roten Kurve in Abbildung 3).

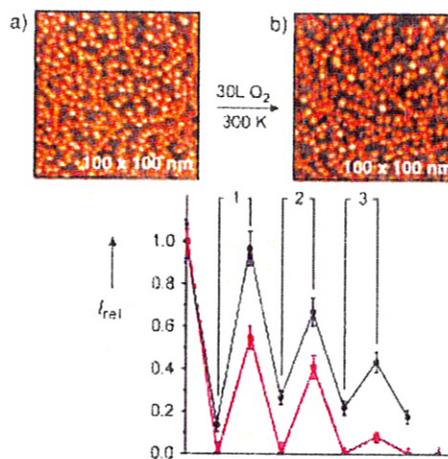


Abbildung 3. Oben: STM-Aufnahmen^[21] von 2 Å Co auf einem Aluminiumoxidfilm, der auf (110)-NiAl abgeschieden wurde: a) direkt nach Bedampfung, b) nach Oxidation mit 30 L Sauerstoff bei 300 K. Diagramm: Intensität der FMR-Signale im Verlauf der Oxidations-Heiz-Zyklen (siehe Haupttext). Schwarze Kurve: 4 Å Ni, bei 300 K auf eine rekonstruierte (12 × 4) (11 $\bar{2}$ 0)- α -Al₂O₃-Oberfläche aufgedampft und auf 900 K getempert; rote Kurve: 2 Å Co, bei 300 K auf dem auf der (110)-NiAl-Oberfläche gewachsenen Aluminiumoxidfilm abgeschieden.

Die Co-Teilchen wurden mit 30 L Sauerstoff bei 300 K oxidiert, wobei das FMR-Signal vollständig verschwindet. Beim Heizen auf 530 K kehrt die FMR-Intensität auf 55 % ihres Anfangswertes zurück. Laut Rastertunnelmikroskopie (STM)-Aufnahmen, die unter gleichen Bedingungen aufgenommen wurden, bleibt die Form der Teilchen bei diesem Prozess unverändert. Mit zunehmender Zahl an Oxidations-Heiz-Zyklen sinkt die FMR-Intensität nach dem Heizschritt kontinuierlich ab. Aufgrund dieser Beobachtung und der Ergebnisse der STM-Experimente lässt sich eine einfache Zersetzung der Oxidphase ausschließen. Der Kurvenverlauf kann damit erklärt werden, dass die oxidierten Co-Teilchen beim Heizen zu ferromagnetischem Metall reagieren und gleichzeitig das NiAl-Substrat oxidiert wird, was zu einem dicker werdenden Aluminiumoxidfilm führt (ähnliche Ergebnisse wurden bei Untersuchungen mit Pd-Teilchen erhalten^[17]). Die Effektivität dieses Prozesses sinkt aufgrund kinetischer Effekte mit zunehmender Dicke des Aluminiumoxidfilms.

Festkörperreaktionen dieses Typs sind auf ähnliche Weise auch auf α -Al₂O₃-Einkristallen zu beobachten. 4 Å Ni

wurden bei 300 K auf einer rekonstruierten (12×4) ($11\bar{2}0$)-Oberfläche von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ abgeschieden und auf 900 K getempert. Die normierte FMR-Intensität dieses Präparats und das Verhalten bei wiederholter Oxidation mit 300 L Sauerstoff und anschließendem Heizen auf 900 K ist in Abbildung 3 aufgetragen (schwarze Kreise). Die FMR-Intensität zeigt den gleichen abklingenden Verlauf, der schon beim Film-Experiment beobachtet wurde. Als Reduktionsmittel fungiert hier die rekonstruierte Oberfläche von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, die ein Sauerstoffdefizit in den obersten Lagen aufweist.^[18] Die Reduktionskapazität der Oberfläche ist durch die begrenzte Zahl an Sauerstoffvakanzan eingeschränkt, was zu der deutlichen Abnahme des Reduktionsvermögens nach mehreren Zyklen führt.

Zusammengefasst wurde gezeigt, dass durch Messung magnetischer Eigenschaften sowohl strukturelle Veränderungen als auch Veränderungen aufgrund chemischer Wechselwirkungen in oberflächenfixierten Metallteilchen detektierbar sind. Anhand der vorgestellten FMR-spektroskopischen Messungen wurde die Empfindlichkeit der magnetischen Eigenschaften für Adsorptionen und Reaktionen mit Molekülen aus der Gasphase sowie für Reaktionen an der Metall-Träger-Grenzfläche demonstriert. Alle hier vorgestellten Experimente wurden unter UHV-Bedingungen durchgeführt, es sei aber darauf hingewiesen, dass mit FMR- oder EPR-spektroskopischen Techniken auch unter Normaldruck gearbeitet werden kann. Die Normaldruck-EPR-Spektroskopie wurde z.B. zur In-situ-Untersuchung von Ziegler-Natta-Katalysatoren eingesetzt.^[19]

Experimentelles

Die FMR-Experimente wurden in einer UHV-Kammer durchgeführt, deren Aufbau bereits beschrieben wurde.^[20] Die Spektren wurden mit einem EPR-Spektrometer (Bruker B-ER420) aufgenommen, das zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses mit einer neuen Mikrowellenbrücke (Bruker, ECS041 XK) und einem neuen Lock-In-Verstärker (Bruker, ER023M) ausgestattet wurde. Zur Verdampfung der Metalle (1 \AA min^{-1}) wurde ein Elektronenstrahlverdampfer (EFM3 Focus/Omicron) verwendet, der mit einer Schwingquarzwage kalibriert wurde. Verdampfungsgut und Probe wurden während des Bedampfens auf das gleiche Potential gelegt, um eine Beschleunigung von Ionen auf die Oberfläche zu verhindern. Während des Verdampfens wurde der Druck stabil unter 1.5×10^{-10} mbar gehalten, der Basisdruck war stets besser als 5×10^{-11} mbar. Die Dicke der Metallschicht ist jeweils als mittlere Höhe eines hypothetischen homogenen Films angegeben. Saubere (1×1) und rekonstruierte (12×4) ($11\bar{2}0$)- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen (Crystec GmbH und Crystal GmbH, beide Berlin) wurden durch mehrmaliges 20-minütiges Heizen auf 1200 K bzw. 1500 K präpariert. Auf den so konditionierten Oberflächen wurden mit Auger-Spektroskopie weder Kohlenstoff noch andere Verunreinigungen nachgewiesen. Die Rekonstruktion der Oberfläche nach Heizen auf 1500 K wurde durch LEED verifiziert. Die Präparation des dünnen Aluminiumoxidfilms auf der (110)-NiAl-Oberfläche erfolgte nach Lit. [8].

- [1] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 235.
- [2] C. T. Campbell, *Surf. Sci. Rep.* **1997**, *27*, 1.
- [3] O. Dulub, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3646.
- [4] H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 452.
- [5] H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 271.
- [6] S. P. Li, W. S. Lew, J. A. C. Bland, L. Lopez-Diaz, C. A. F. Vaz, M. Natali, Y. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 7202.
- [7] D. Sander, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 809.
- [8] M. Bäumer, H.-J. Freund, *Prog. Surf. Sci.* **1999**, *61*, 127.
- [9] M. Sterrer, T. Berger, O. Diwald, E. Knözinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 195.
- [10] G. Pinarello, C. Pisani, A. D'Ercole, M. Chiesa, M. C. Paganini, E. Giamello, O. Diwald, *Surf. Sci.* **2001**, *494*, 95.
- [11] M. Farle, *Rep. Prog. Phys.* **1998**, *61*, 755.
- [12] H. Schlienz, M. Beckendorf, U. J. Katter, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 761.
- [13] G. Beitel, J. Markert, J. Wiecherts, J. Hrbek, R. J. Behm in *Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films* (Hrsg.: E. Umbach, H.-J. Freund), Springer, Berlin, **1993**.
- [14] R. I. Joseph, E. Schlömann, *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 1579.
- [15] A. R. Ferchmin, H. Puszkarski, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5335.
- [16] W. N. Wang, Z. S. Jiang, Y. W. Du, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 6679.
- [17] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, J. Hoffmann, I. Meusel, B. Richter, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, J. Libuda, H. J. Freund, R. Oldman, S. D. Jackson, C. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **2002**, *501*, 270.
- [18] T. Becker, A. Birkner, G. Witte, C. Wöll, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 5401.
- [19] T. Risse, J. Schmidt, H. Hamann, H.-J. Freund, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1517.
- [20] M. Beckendorf, U. J. Katter, H. Schlienz, H. J. Freund, *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, *5*, 5471.
- [21] A. F. Carlsson, M. Naschitzki, M. Bäumer, persönliche Mitteilung.